第29卷 第4期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 4
2015 年 4 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH April 2015

纳米级碳化物及小角界面密度对Fe-C-Mo-*M*(*M*=Nb、V或Ti)系钢耐火性的影响*

张正延[1,2] 孙新军[1] 李昭东[1] 王小江[3] 雍岐龙[1] 王国栋[2]

1. 钢铁研究总院工程用钢所 北京 100081
2. 东北大学轧制技术与连轧自动化国家重点实验室 沈阳 110004
3. 昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093

摘 要 通过高Nb、V或Ti(~0.1%), 低Mo(≤0.2%)微合金化设计, 在经TMCP工艺后用恒载荷拉伸实验测定了Fe-C-*M*-Mo(*M*=Nb、V或Ti)系合金钢的失效温度。用EBSD分析了TMCP后样品中的界面密度, 用TEM观测了恒载荷拉伸实验后样品中的纳米析出相。结果表明: 在Fe-C-V/Nb钢中添加约0.2% Mo使其在280 MPa恒载荷拉伸升温过程中的失效温度提高约40℃。小角度界面为MC型析出相形核析出提供了有利位置, 加速了MC相的析出, 在升温过程中细小弥散的MC相在小角度界面形核析出起到了良好的高温沉淀强化作用, 提高了耐火钢的失效温度。含Mo的Ti-Mo钢具有较高的小角度界面密度, 导致其中MC型析出相析出较快, 因此具有最高的失效温度, Nb-Mo钢次之, V-Mo钢因小角度界面密度最小使其在高温下MC相析出的动力学减缓, 因此失效温度最低。

关键词 金属材料, 智能型耐火钢, 失效温度, 沉淀强化, 小角度界面密度, 纳米级碳化物

分类号 TG142 文章编号 1005-3093(2015)04-0269-08

Effect of Nanometer-Sized Carbides and Grain Boundary Density on Performance of Fe-C-Mo-*M*(*M*=Nb, V or Ti) Fire Resistant Steels

ZHANG Zhengyan[1,2] SUN Xinjun[1] LI Zhaodong[1] WANG Xiaojiang[3] YONG Qilong[1**] WANG Guodong[2]

1. Department of Structurale Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China
2. State key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110004, China.
3. Department of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

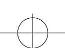
*Supported by National Basic Research Program of China No. 2010CB630805 and National Natural Science Foundation of China No. 51201036.

Manuscript received December 30, 2014; in revised form March 10, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62183616, E-mail: yongql@ 126. com

ABSTRACT Fe-C-Mo-*M* steels (where *M* is Nb, V or Ti, ~0.1%, and Mo ≤0.2%) were produced by thermal mechanical control processing (TMCP), and then their performance was characterized in terms of failure temperature by means of constant load tensile test while heating from ambient temperature up to 800℃ with a heating rate 28 ℃/min. The boundary misorientation of the steels after TMCP was examined by electron back scattered diffraction (EBSD), and the precipitates of MC type carbides were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The results show that the addition of 0.2% Mo in Fe-C-Nab/V steels increases the failure temperature of steels by 40℃. It is believed that the low-angle grain boundary provided the favorable nucleation site for MC type carbides, which in turn will accelerate the kinetics of precipitation process. The fine and dispersed precipitates of MC type carbides induce significant precipitation strengthening for the steels during the constant load tensile process, thus resulting in higher

* 国家重点基础研究发展计划2010CB630805和国家自然科学基金51201036资助项目。
2014年12月30日收到初稿; 2015年3月10日收到修改稿。
本文联系人: 雍岐龙, 教授



failure temperature. Among the tested steels, the failure temperature of Ti-Mo steel is the highest due to its highest low-angle grain boundary density which results in the fast precipitation of MC type carbides. The failure temperature of Nb-Mo steel comes the second and that of the V-Mo steels is the lowest because of its lowest low angle grain boundary density leading to the lowest density of precipitated MC type carbides.

KEY WORDS metallic material, intelligent fire resistant steel, failure temperature, precipitation strengthening, low-angle grain boundary density, nanometer-sized carbide

作为一种新型建筑结构用钢，与需要喷涂防火材料的普通建筑用钢相比，耐火钢在不改变生产工艺的情况下有低成本、较高的有效使用面积等优点，使建筑物的安全性提高，因此得到了广泛的应用[1-2]。

在上世纪80年代开发的含Mo、Cr、Nb等合金元素的耐火钢，因其优异的高温性能和更为严格的耐火标准而被广泛应用[3]。90年代中马钢、本钢、武钢等也进行了耐火钢的成分设计和开发，并应用在高层建筑中[4-6]。早期的耐火钢均有较高含量的Mo (~0.5%)，通过Mo的固溶和析出强化来提高钢的高温性能。但是，较高含量的Mo使合金的成本大幅度提高。近年来，国内外学者提出以Nb或V代替Mo，如文献[7]提出低Mo或是超低Mo的合金成分设计。万荣春等[8]、潘小强[9]等以Nb或V代Mo，但又引进了其他贵金属元素或是合金元素含量较低，导致析出强化增量不显著，且关于耐火钢的高温强化机理的研究还有待于深入。

鉴于早期的研究，为进一步降低合金成本，本文以低Mo(≦0.2%)，高Nb、V或Ti(~0.1%)微合金化，通过控轧控冷(TMCP)工艺得到微合金碳化物在轧制过程中不易析出，而在受热着火时以大量纳米级尺寸析出从而起到良好沉淀强化作用的“智能型”耐火钢。同时，从钢材的高温强化机理出发，对比分析Fe-C-*M*-Mo(*M*=Nb、V或Ti)系钢在恒载荷升温过程中有不同失效温度的原因，并根据钢材的微观组织及纳米级微合金碳化物的析出特点解释其高温强化机理。

1 实验方法

实验钢经真空感应熔炼，然后进行再结晶与非再结晶两阶段控轧，终轧温度为800℃，轧后经层流冷却至~400℃后空冷，得到不同成分、分别为Fe-C-*M*系和Fe-C-*M*-Mo(*M*=Nb、V或Ti)系的合金钢，其化学成分列于表1。

在Gleeble 3800热模拟试验机进行恒载荷拉伸实验以测试钢的失效温度[10]，具体过程：将试样在一定恒载荷下从室温升至高温(本实验中升温至800℃)，载荷低于实验钢室温下的屈服强度。实验中恒载荷定为280 MPa，以28℃/min的加热速率从室温升温至800℃，记录升温过程中应变与温度的曲线，失效温度定义为应变-温度曲线中应变突然增大时的温度[11]。

轧态试样经打磨抛光后用3%的硝酸酒精溶液(体积分数)腐蚀，用S-4300冷场发射扫描电镜(SEM)观测微观组织。轧态试样经打磨抛光后用6%的高氯酸酒精(体积分数)进行电解抛光(电压为20 V，时间为10 s)，然后进行电子背散射(EBSD)实验以测定大小角度界面的分布、界面密度等，EBSD扫描区域为100×100 μm^2，步长为0.2 μm。根据文献[11]的报道，界面密度定义为

$$\rho = \frac{L_{GB}}{A} \tag{1}$$

式中 L_{GB} 为界面总长度，A 为扫描区域。

使用Thermo-Calc(TCFE 6 database)计算软件计算平衡态时不同合金成分的实验钢中MC型析出相

表1 实验钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of tested steels (%, mass fraction)

Steels	C	Mn	P≤	S≤	Al	Mo	Ti	Nb	V	B
V	0.035	1.37	0.0037	0.0058	0.008	—	0.013	—	0.140	0.0018
V-Mo	0.037	1.39	0.0036	0.0056	0.012	0.190	0.014	—	0.140	0.0009
Nb	0.036	1.35	0.0034	0.0057	0.012	—	0.010	0.100	—	0.0012
Nb-Mo	0.042	1.38	0.004	0.006	0.014	0.190	0.015	0.100	—	0.0010
Ti-Mo	0.034	1.53	0.0074	0.005	0.036	0.198	0.110	0.013	—	0.0015
Low- Nb-Mo	0.036	1.56	0.007	0.0049	0.054	0.196	0.033	0.041	—	0.0012

的量。用碳膜复型技术萃取得到轧态及恒载荷拉伸后钢中的析出相, 用 Tecnai F20 场发射透射电镜(TEM)观测恒载荷拉伸前后钢中的析出相粒子形貌并对粒子分布数密度进行统计, 粒子分布数密度为五个以上TEM视场的统计结果, 统计个数不少于500个粒子。

2 结果与讨论

2.1 280 MPa 恒载荷拉伸时实验钢的失效温度

图1给出了恒载荷拉伸后得到的应变-温度曲线。从图1可见, 不同成分钢的失效温度不同(表2)。合金元素Nb、V或Ti与Mo复合添加后的钢呈现出较高的失效温度, 其中Ti-Mo钢的失效温度最高, 为714℃, 比Nb-Mo、V-Mo钢的失效温度分别高8℃和22℃。而含Mo的Nb-Mo钢和V-Mo钢比不含Mo的Nb钢或V钢的失效温度分别高出40℃和45℃。且不论含Mo与否, Nb钢的失效温度均高于V钢的, 不含Mo时高出19℃, 含Mo时高出14℃。

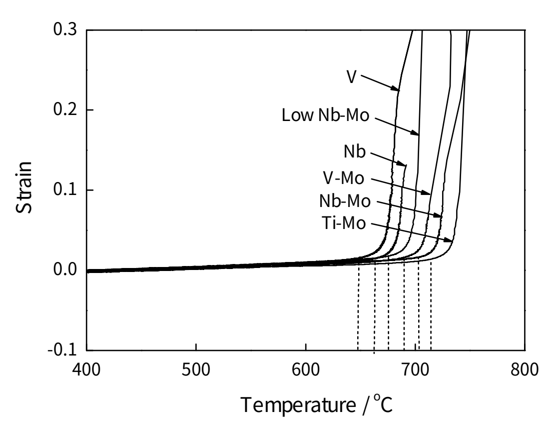


图1 不同实验钢的应变-温度曲线

Fig.1 Stain-Temperature curves of tested steels

另外, 从图1还可见, 较低Nb含量的Low-Nb-Mo钢的失效温度为675℃, 介于Nb钢和V-Mo钢的失效温度之间。

2.2 实验钢的微观组织形貌

图2给出了实验钢的SEM像。从图2可见, V钢(图2a)、Nb钢(图2c)的组织均由粒状贝氏体(GB)和准多边形铁素体(QF)及少量的珠光体(P)组成。由于Mo对珠光体相变有一定的抑制作用, 加Mo后的V-Mo(图2b)和Nb-Mo(图2d)钢的组织为GB和少量的QF, Ti-Mo钢和Low-Nb-Mo钢的组织均为GB。另外, 对比发现, Nb钢的组织比V钢的细小, 且扁平化程度明显, 而Mo的添加使这种效果更为明显。由此可见, 不论是单独添加还是复合添加, Nb钢中铁素体的晶粒尺寸均比V钢的细小。其原因是: 一方面, 相对于V而言Nb原子与Fe原子有着较大的原子尺寸差(~15%), Nb原子偏聚在奥氏体晶界上, 对形变后的奥氏体的再结晶有强烈的溶质拖曳效应[12]; 另一方面, 由于NbC较VC在铁基体的固溶度较小, 更易在轧制时形变诱导析出, 形成弥散分布的细小的NbC粒子, 从而对形变奥氏体再结晶的抑制作用更为显著[13]。因此Nb系钢的轧态组织的扁平化程度更为明显, 相变后的晶粒更为细小。而Mo复合添加后的组织比单独添加Nb或V的更为细小, 表明Mo的添加强化了Nb、V抑制再结晶的这种作用。文献[14]也发现, Mo添加对Ti微合金钢形变奥氏体的再结晶有一定的抑制作用。

另外, 文献[9]指出, 在耐火钢中同时添加一定量的B强化高温性能, 因游离的B偏聚在晶界上能提高钢的淬透性[15], 因此更容易得到具有较高强度的低温贝氏体组织。当钢中有较高含量的Ti或是

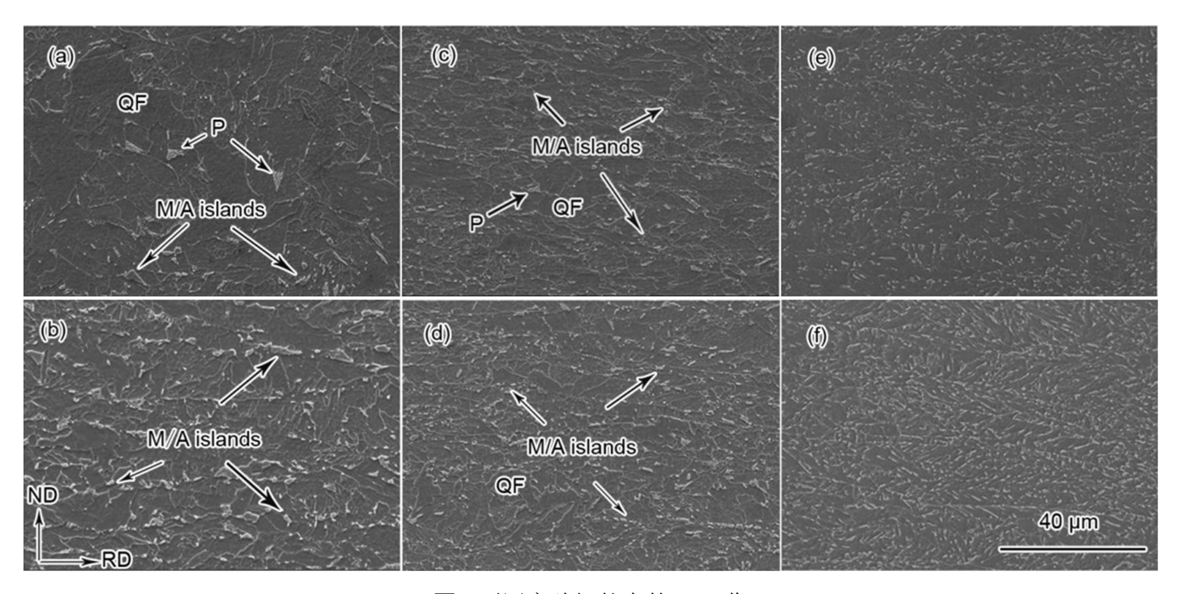


图2 不同实验钢轧态的SEM像

Fig.2 SEM images for different tested steels (a) V, (b) V-Mo, (c) Nb, (d) Nb-Mo, (e) Ti-Mo, (f) Low-Nb-Mo

Al时N优先与Ti和Al结合[16], 在高温形成液析或固析TiN和AlN, 而B会被游离出来, 偏聚在晶界, 提高钢的淬透性, 促进贝氏体的形成。因此, Ti-Mo钢和Ti和Al含量较高的Low-Nb-Mo钢的组织为全粒状贝氏体(图2e, f), 细小的马奥岛(M/A islands)弥散地分布在基体上。

图3给出了实验钢轧态的EBSD界面分布图, 其中黑色粗线表示大角度界面(取向差≥15°), 红色细线表示小角度界面(取向差为2~15°)。从图3可看出, 组织为全粒状贝氏体的Ti-Mo钢和Low-Nb-Mo钢的小角度界面比组织为粒状贝氏体和等轴或多边形铁素体的其他实验钢中的小角度界面多。还可观察到, 在由铁素体和粒状贝氏体组成的钢中等轴或多边形铁素体中几乎没有小角度界面或是小角度界面很少, 而在贝氏体铁素体中的小角界面较多。

通过图3及式(1)可得到实验钢的界面密度与界面微观取向差的关系图(图4, 界面微观取向范围为0~61°, 步长为5°, 其中插入图的微观取向范围为0~15°, 步长为2°)。从图4可见, 在Nb、V钢的基础上加Mo后钢中小角度界面(2-15°)密度增大, 具体小角度(2~15°)界面的密度列于表2。对图3的分析结果表明, 这些小角度界面主要存在于贝氏体铁素体中。而由小角度界面的位错模型可知, 小角度界面越高则位错密度越高[17]。这表明, Mo的添加促进了贝氏体相变, 使更多具有较高位错密度的贝氏体铁素体形成, 且Nb钢或Nb-Mo钢的小角度界面密度均高于V钢或V-Mo钢的。同时, 微观组织为粒状贝氏体的Ti-Mo钢具有最高的小角界面密度, 为1.23/μm^2, Low-Nb-Mo钢的界面密度为1.15/μm^2, 仅次于Ti-Mo钢。

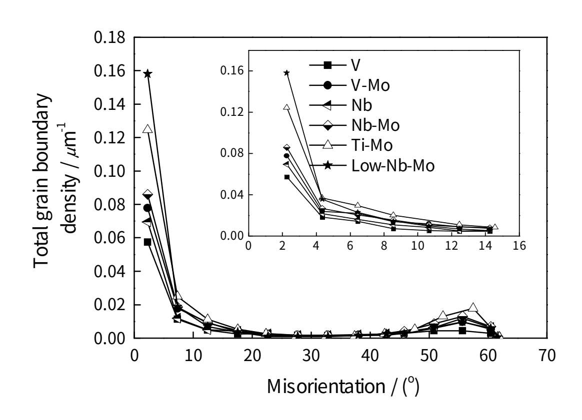


图4 不同实验钢的界面密度分布图

Fig.4 Total grain boundary density of tested steels VS the misorientation of ferrite grain ranged of 0~61°, in step of 5° (the inserted figture shows the grain boundary density of tested steels VS the misorientation of ferrite grain ranged of 0−15°, in step of 2°)

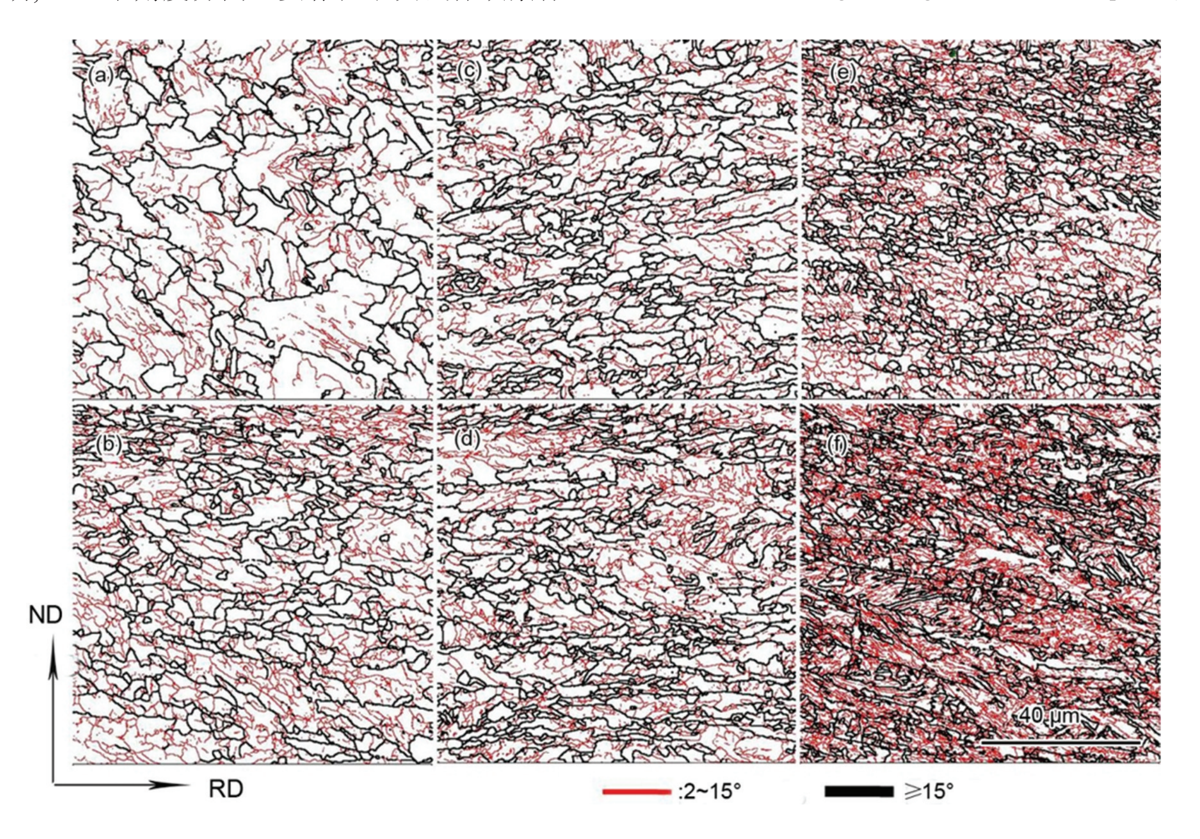


图3 不同实验钢轧态的EBSD界面分布图

Fig.3 Grain boundary distribution of tested steels (a) V, (b) V-Mo, (c) Nb, (d) Nb-Mo, (e) Ti-Mo, (f) Low-Nb-Mo

表2 不同合金成分钢的微观组织、MC相析出量(600℃)和失效温度

Table 2 Microstructure amount of MC phase (at 600℃) and the failure temperature of tested steels

Steels	Microstructure	Low grain boundary density/μm^{-1}	Volume fraction of MC phase at 600℃/%	Failure temperature/℃
V	GB+QF+ P	0.53	0.167	647
V-Mo	GB+ QF	0.82	0.372	692
Nb	GB+QF+ P	0.68	0.115	666
Nb-Mo	GB+ QF	0.87	0.210	706
Ti-Mo	GB	1.23	0.294	714
Low-Nb-Mo	GB	1.15	0.086	675

3 讨　论

钢的室温强化机制为固溶强化、晶界强化、析出强化、位错强化等, 而不同方式的强化效果与钢材本身的弹性模量相关。弹性模量越低, 相应的强化效果也越低。由于钢材的弹性模量随温度的升高而下降, 尤其在600℃下降尤为显著[18], 应用上述强化机制分析钢材高温强化机理时应充分考虑相应强化机制中弹性模量随温度的变化。Sha[3]和Dere[11]等将钢在高温下强度的下降归结为以下因素: (1) 位错在高温下的运动(滑移和攀移)导致塑性变形的发生; (2) 晶粒长大、碳化物球化和析出相的粗化均导致位错更容易运动; (3) 在较高的温度, 如700℃以上, 钢因发生α/γ相变而软化; (4) 晶界的滑动。文献[19]也认为, 当温度超过600℃时已超过钢的等强温度, 不再有细晶强化作用。而目前普遍认为, 提高钢材高温强度的机制为固溶强化和第二相析出强化[20]。本文使用的实验钢均在600℃以上发生失效, 故晶界强化不复存在。在高温下位错强化效果也并不显著, 而合金化的特点是低Mo、高Nb, V或Ti, 少量Mo的固溶强化作用不再显著, 因此Nb、V、Ti微合金第二相的析出强化就更为重要。

图5给出了Nb-Mo、V-Mo、Ti-Mo三种实验钢中析出相的分布和形貌的TEM像, 其中图5a、c、e分别为Nb-Mo、V-Mo、Ti-Mo钢轧态样中的析出相形貌。由图5可见, 经TMCP后钢中的析出相未充分析出, 分布均较为稀疏, 且大部分析出相尺寸约为10 nm, 应该是在奥氏体中形变诱导析出的[18]。其中V-Mo钢与Nb-Mo钢和Ti-Mo钢相比, 析出相粒子分布密度最低。这与V比Nb和Ti的碳化物在钢中有着较高的固溶度积而不易形变诱导析出有关[18], 且在本实验中轧后较快的层流冷却速率抑制了析出相在铁素体中的大量析出。图5b、d、f分别给出了实验钢恒载荷拉伸样中的析出相形貌, 可见经恒载荷拉伸后大量微合金碳化物弥散析出, 比轧态中的分布更为密集, 且尺寸小于10 nm, 由此可判定是从铁素体中析出的[18]。这种在轧制时不易析出而在受热后以大量纳米级碳化物弥散析出达到析出强化的作用, 体现了本实验钢“智能型”耐火的特点。EDS谱分析的结果表明, 这些纳米级碳化物粒子分别为(Nb, Mo)C, (V, Mo)C, (Ti, Mo)C, 其数密度统计结果如图6所示。不同实验钢中析出相平均尺寸相差不大, 约为6 nm, 而析出数密度分别为1417/μm^2、925/μm^2、1657/μm^2。可以看出, Ti-Mo钢中的析出相数密度最大, Nb-Mo钢的次之, V-Mo钢的最小。

相同含量的不同微合金碳化物在钢基体中平衡态下的析出相体积分数, 因不同微合金碳化物的理想化学配比、密度、固溶度积及合金元素活泼程度等不同而有所不同[15]。表2给出了使用Thermo-Calc (TCFe 6 database)软件计算出的在600℃(为耐火钢的典型实验和析出温度)实验钢中MC相的体积分数。由表2可见, 在平衡态下V-Mo钢的析出量最大, Nb-Mo钢和Ti-Mo钢的析出量较V-Mo钢的低, Nb-Mo钢的析出量比Ti-Mo钢的略高。Dere[11]等在研究不同冷速下得到的Fe-C-Mn-Nb系钢的失效温度时发现, 钢中的界面密度越高其失效温度越高。失效温度提高是界面密度增大的结果, 而钢中的小角界面必然为MC的析出提供有利的形核质点。因此, 虽然V-Mo钢在高温(600℃)下平衡态时析出量最多, 但在析出尚未达到充分平衡态的情况下其小角度界面密度较低使其不能为析出相提供足够的形核质点和在动力学上析出较为缓慢, 因此失效温度也较低。而Ti-Mo钢和Nb-Mo钢虽然平衡析出量较

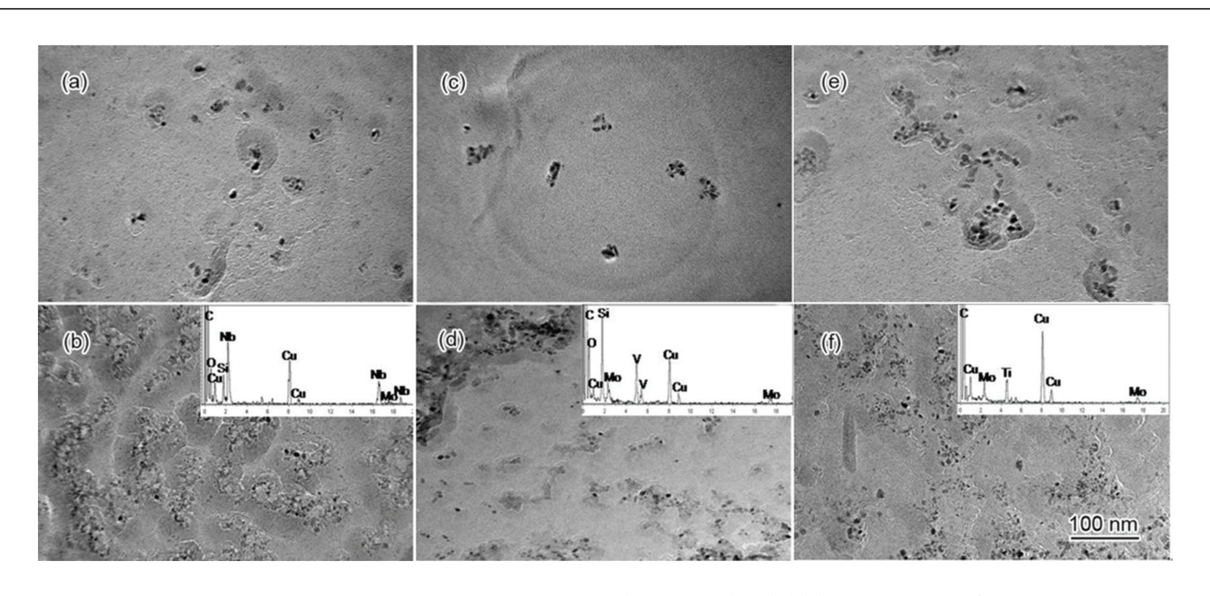


图5 Nb-Mo、V-Mo和Ti-Mo钢轧态和经恒载荷拉伸试样中析出相的TEM像

Fig.5 TEM images of precipitates in rolled samples for (a) Nb-Mo steel, (c) V-Mo steel, (e) Ti-Mo steel and in constant load tensile samples for (b) Nb-Mo steel, (d) V-Mo steel, (f) Ti-Mo steel

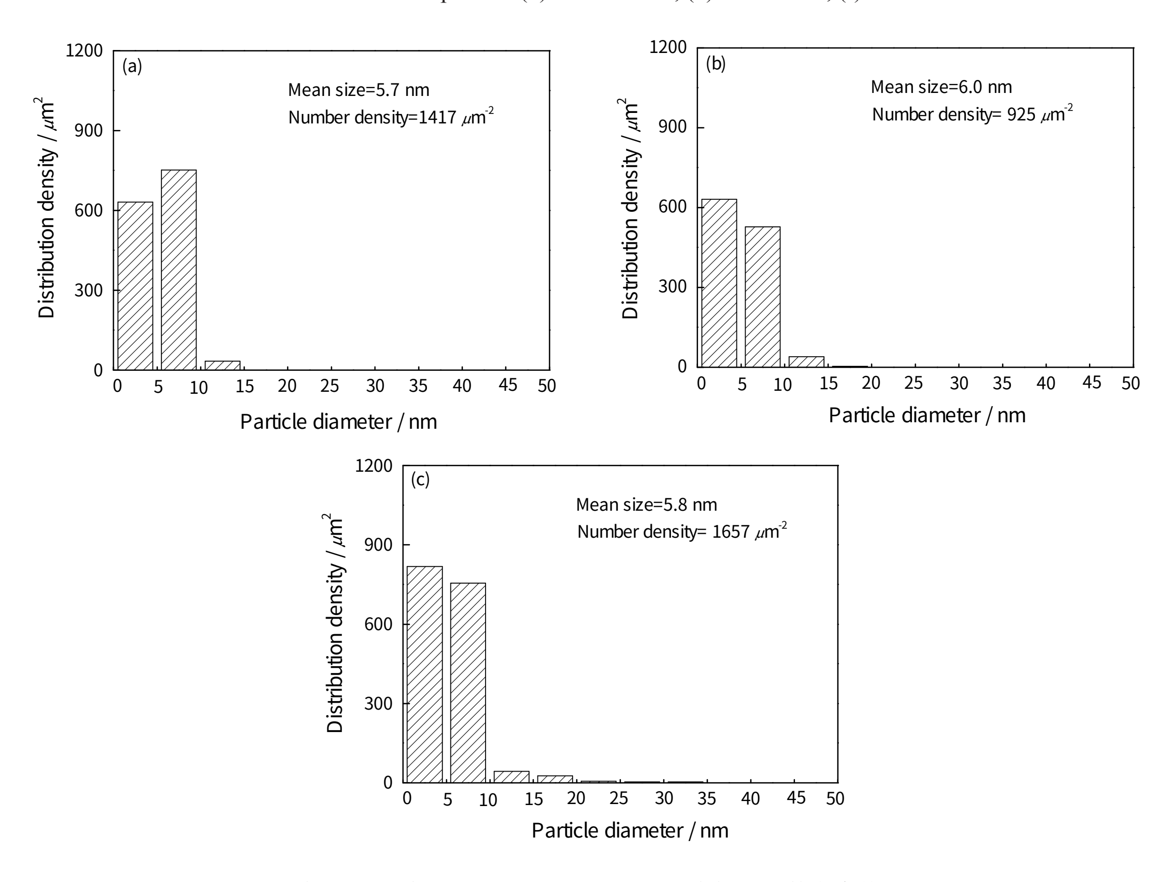


图6 经恒载荷拉伸后Nb-Mo、V-Mo、Ti-Mo钢中析出相数密度统计

Fig.6 Distribution density of precipitates in (a) Nb-Mo, (b) V-Mo, (c) Ti-Mo steels after constant load tensile

低, 但其小角度界面密度较高, 为析出相的析出提供了较为充足的形核位置, 析出动力学较快, 因此具有较高的失效温度。

此外, Nb-Mo钢中的析出相分布密度比Nb钢中的大。其原因是, 一方面Nb-Mo钢具有较高的小角度界面, 能为析出相的形核提供更多位置[21]; 另一方面Mo进入NbC形成的(Nb, Mo)C与铁基体有较小的错配度, 导致析出相析出时界面能降低, 减小了形核时的阻力[22]。因此Nb-Mo钢在高温时有较高的析出强化增量, 具有较高的失效温度。同理, 上述分析也可解释V-Mo钢比V钢的失效温度高。而Low-Nb-Mo钢虽然小角度界面较多, 即使能为MC相析

出提供较多的形核位置, 但因其总的析出量比Nb-Mo钢低其失效温度并不是最高。

由此可见, 为了通过高温纳米微合金碳化物析出强化来提高"智能型"耐火钢的失效温度, 使其具有较好的高温耐火性, 必须综合考虑钢材轧态的微观组织构成(如增加能为析出相提供形核质点的小角度界面密度)和钢中合金元素的合理添加, 两者的共同作用使"智能型"耐火钢具有优异的高温耐火性。

4 结　论

1. 通过TMCP工艺, 以高M(M=Nb、V、Ti), 低Mo微合金化可设计出低成本智能型耐火钢, 向Fe-C-V/Nb钢中添加约0.2% Mo使其在280 MPa的恒载荷拉伸升温过程中失效温度提高约40℃。

2. 以粒状贝氏体组织为主的钢中小角度界面为MC型析出相析出提供了有利位置, 在升温过程中弥散的纳米级MC相在小角度界面析出起到了良好的高温沉淀强化作用, 提高了耐火钢的失效温度。

3. Ti-Mo、Nb-Mo、V-Mo钢中高温沉淀析出相均为(M, Mo)C (M=Ti、Nb、V), Ti-Mo钢因其较高的小角度界面密度和较高的MC型析出量而具有最高的失效温度, Nb-Mo钢次之, V-Mo钢因小角度界面密度最低使得在高温下MC相析出的动力学减缓, 因而其失效温度最低。

参 考 文 献

1 YU Qingbo, LIU Xianghua, ZHAO Xianpin, *Microstrctural Morphology and Analysis of TMCP Steels* (Beijing, Science Press, 2010)p. 126
(于庆波, 刘相华, 赵贤平, 控轧控冷钢的显微组织形貌及分析, (北京, 科学出版社, 2010)p. 126)

2 WAN Weiguo, WU Jiecai, Journal of building materials, **2**, 2(2006)
(完卫国, 吴结才, 耐火钢的开发与应用综述, 建筑材料学报, **2**, 2 (2006))

3 W. Sha, B. R. Kirby, F. S. Kelly, The behavior of structural steels at elevated temperatures and the design of fire resistant steels, Mater. Trans., **42**(9), 1913(2001)

4 PU Yumei, XI Tie, Development and use of high performance building steel produced by Ma Steel, Steel Constructure, **22**(91), 70 (2007)
(蒲玉梅, 奚 铁, 马钢建筑用高效结构钢材的开发应用, 钢结构, **22**(91), 70(2007))

5 ZHANG Chengwei, Lv Zuorong, in 2009 SCM Annual Meeting Proceedings, The design and exploition to fire-resistant steel, Edited by the Chinese Society for Metals(Beijing, Metallurgical Industry Press, 2009)p. 348
(张成伟, 吕作荣, 2009年第七届中国钢铁年会论文集, 本钢耐火钢的开发设计, 中国金属学会编, (北京, 冶金工业出版社, 2009) p. 348)

6 Wuhan Iron & Steel (Group) Corp., Production method of high-performance fire resistant and weathering steel, China patent: CN1132958C(2003)
(武汉钢铁集团公司, 高性能耐火耐侯钢及其生产方法, 中国专利: CN1132958C(2003))

7 K. P. Bimal, Microstructures and properties of low-alloy fire resistant steel, Bull. Mater. Sci., **29**(1), 59(2006)

8 R. C. Wan, F. S, L. T. Zhang, A. D. Shan, Development and Study of High strength Low Mo Fire resistent Steel. Mater. Des., **36**, 227 (2012)

9 PAN Xiaoqiang, ZUO Rulin, DANG Ying, LI Cong, Study on microstructure of fire resistant steels containing molybdenum and vanadium, Physics Examination and Testing, **25**(5), 9(2007)
(潘小强, 左汝林, 党 莹, 李 聪, Mo-V耐火钢显微组织分析研究, 物理测试, **25**(5), 9(2007))

10 J. G. Speer, R. W. Regier, D. K. Matlock, S. G. Jansto, Thermomechanical processing effects on the elevated temperature behavior of niobium bearing fire-resistant steel, Materials Science and Technology-Association for Iron and Steel Technology, **6**, (3711)2007

11 E. G. Dere, H. Sharma, R. H. Petrov, J. Sietsma, S. E. Offerman, Effect of niobium and grain boundary density on the fire resistence of Fe-C-Mn steel, Scripta Mater., **69**, 651(2013)

12 S. C. Hong, S. H. Lim, H. S. Hong, K. J. Lee, D. H. Shin, K. S. Lee, Effects of Nb on strain indued ferrite transformation in C-Mn steel, Mater. Sci. Eng. A, **355**, 241(2003)

13 Y. B. Cao, F. R. Xiao, G. Y. Qiao, C. J. Huang, X. B. Zhang, Strain-induced precipitation and softening behaviors of high Nb microalloyed steels, Mater. Sci. Eng. A, **552**, 502(2012)

14 WANG Zhenqiang, The precipitation behavior in Ti micro-alloyed steel and the effects of Mn and Mo, Doctoral dissertation, Tsinghua University(2013)
(王振强, Ti微合金钢中的析出行为与合金元素Mn和Mo的影响, 博士学位论文, 清华大学(2013))

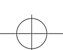
15 YONG Qilong, MA Mingtu, WU Baorong, *Microalloyed Steels: Physical and Mechanical Metallurgy*, (Beijing, China Machine Press, 1989)p.89
(雍岐龙, 马鸣图, 吴宝榕, 微合金钢, 物理和力学冶金, (北京, 机械工业出版社, 1989)p. 89)

16 WENG Yuqing, *Ultrafine Grained Ssteel*, (Beijing, Metallurgical Industry Press, 2003)p.814)
(翁宇庆, 超细晶钢, (北京, 冶金工业出版社, 2003)p. 814)

17 PAN JinSheng, TONG Jianmin, TIAN Minbo, *Fundamentals of Material Science*, (Beijing, Tsinghua University Press, 2011)p. 660
(潘金生, 仝健民, 田民波, 材料科学基础, (北京, 清华大学出版社, 2011)p.660)

18 YONG Q L, *Secondary Phase in Steels*, (Beijing, Metallurgical Industry Press, 2006)p.361
(雍岐龙, 钢铁材料中的第二相, (北京, 冶金工业出版社, 2006)p. 361)

19 DONG Han, *Advanced Steel Materials*, (Beijing, Science Press, 2007)p.72



(董 瀚, 先进钢铁材料, (北京, 科学出版社, 2007)p.72)

20 GUO Jianting, *Materials Science and Engineering for Superalloys*, (Beijing, Science Press, 2008) p. 81
(郭建亭, 高温合金材料学, (北京, 科学出版社, 2008)p. 81)

21 W. B. Lee, S. G. Hong, C. G. Park, K. H. kim, S. H. Park, Influence of Mo on precipitation hardening in hot rolled HSLA steels containing Nb, Scripta Mater., **43**(4), 319(2000)

22 ZHANG Zhengyan, LI Zhaodong, YONG Qilong, SUN Xinjun, WANG Zhenqiang, WANG Guodong, Precipitation behavior of carbide during heating process in Nb and Nb-Mo micro-alloyed steels, Acta Metall. Sin., **51**(3), 315(2015)
(张正延, 李昭东, 雍岐龙, 孙新军, 王振强, 王国栋, 升温过程中Nb和Nb-Mo微合金化钢中碳化物的析出行为研究, 金属学报, **51**(3), 315(2015))

